

УДК 541.64:542.952

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МАССОПЕРЕНОСА
ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ НА ТВЕРДЫХ
КАТАЛИЗАТОРАХ ДЛЯ БИДИСПЕРСНОЙ МОДЕЛИ**

Скоморохов В. Б., Захаров В. А., Кириллов В. А.,
Букатов Г. Д.

Показана некорректность использования монодисперсной модели частицы катализатора для анализа явлений массопереноса при полимеризации олефинов на высокоактивных твердых катализаторах. Представлены доказательства в пользу бидисперсной модели. Для такой модели проведен расчет процесса массопереноса при полимеризации этилена на высокоактивном нанесенном катализаторе. В рамках этой модели диффузионное торможение определяется размерами макрочастиц и субчастиц катализатора и величинами коэффициентов диффузии. Рассчитана обобщенная зависимость степени использования катализатора от модифицированного модуля Тиле, позволяющая оценить влияние размера макрочастиц и субчастиц катализатора и коэффициентов диффузии в них на величину диффузионного торможения для катализаторов с различной текстурой и активностью.

В работах [1–4] установлено, что величина диффузионного торможения в процессе полимеризации олефинов на твердых катализаторах существенно зависит от размера частицы катализатора, а также показано, что в процессе роста полимерной частицы диффузионное торможение непрерывно снижается. Вследствие этого для частиц катализатора определенного размера возможна ситуация, когда процесс полимеризации на начальной стадии протекает в условиях сильного диффузионного торможения, но с течением времени приближается к кинетическому режиму.

Причина эффекта в том, что в результате роста полимерной частицы концентрация активных центров в ней снижается, следовательно, уменьшается и диффузионный поток мономера через единицу площади поверхности, что и означает при неизменном коэффициенте диффузии уменьшение диффузионного торможения.

В указанных выше работах расчеты проводили для монодисперсной модели макрочастицы катализатора. По этой модели макрочастица состоит из плотно упакованных сферических непористых микрочастиц одинакового размера. В работе [2] было показано, что в рамках этой модели уже для макрочастиц диаметром 20 мкм и при коэффициенте диффузии $D_t = 1 \cdot 10^{-6}$ см²/с процесс полимеризации этилена протекает в условиях сильного диффузионного торможения; выход полимера при этом, согласно нашим расчетам, составил 2,6 кг/г катализатора (80° , $[C_2H_4] = 0,5$ моль/л, 1,5 ч). Однако этот результат противоречит полученным нами экспериментальным данным, согласно которым для катализаторов с размерами частиц ~20 мкм в этих условиях получен выход 10–15 кг·ПЭ/г катализатора.

Для получения расчетных данных, близких к экспериментальным, необходимо значительно (до $(1-5) \cdot 10^{-5}$ см²/с) увеличить коэффициент диффузии в макрочастицах полимера. Однако такое увеличение коэффициента диффузии не соответствует монодисперсной модели, для которой при увеличении выхода полимера поры между микрочастицами из-за зарастания полимером будут уменьшаться, что должно приводить к уменьшению коэффициента диффузии. В связи с этим в настоящей работе рассматривается бидисперсная модель частиц катализатора.

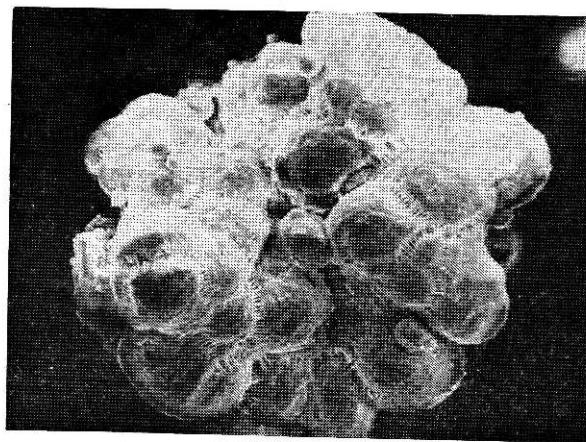


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок макрочастицы
ПЭ. $\times 330$

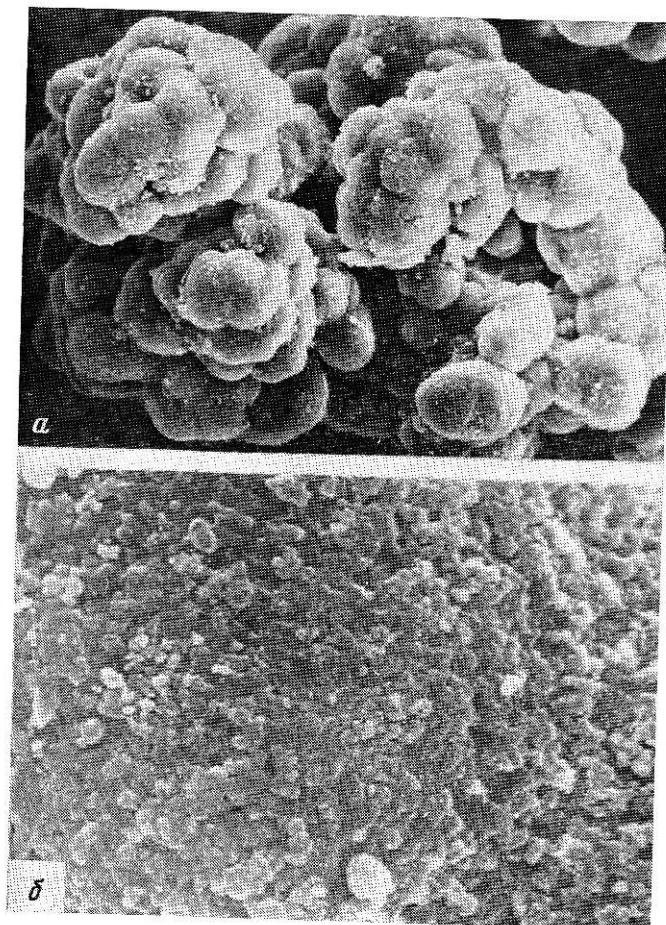


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок макрочастицы
ПП. $\times 330$ (а) и 5000 (б)

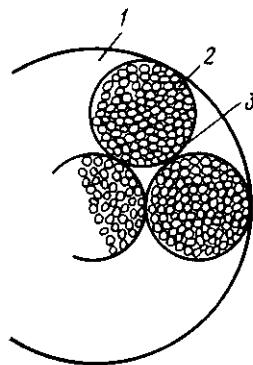


Рис. 3

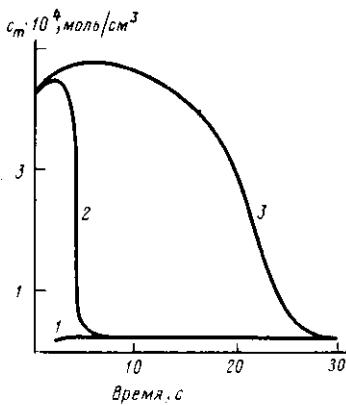


Рис. 4

Бидисперсная модель. Исследование пористых катализаторов с развитой поверхностью, например микросферического треххлористого титана [5] и образующегося на нем ПП [6], показывает, что микрочастицы катализатора размером 0,02–0,04 мкм агрегированы в субчастицы размером 1–5 мкм; соответственно гранула ПП размером 100–500 мкм включает субчастицы размером 10–50 мкм и микрочастицы размером 0,2–0,5 мкм. Аналогичные результаты о бидисперсной структуре частиц полимера получены при полимеризации этилена и пропилена на высокоактивных нанесенных катализаторах, содержащих в качестве активного компонента хлорид титана, нанесенный на высокодисперсный хлорид магния (рис. 1 и 2). Например, гранула ПЭ, полученного на титанмагниевом катализаторе с поверхностью 140 м²/г, имеет размер ~200 мкм и состоит из субчастиц размером 25–50 мкм (рис. 1). Макрочастицы ПП, полученного на высокоактивном и высокоостереоспецифическом титанмагниевом катализаторе, размером 200–300 мкм также состоят из субчастиц размером 15–40 мкм (рис. 2, а). Субчастицы в свою очередь состоят из микрочастиц размером ~0,5 мкм (рис. 2, б). Размер субчастиц зависит от типа катализатора и условий его приготовления и может изменяться в достаточно широких пределах.

Экспериментальные и расчетные значения удельной поверхности полимеров σ при различных выходах

Выход полимера, г/г катализатора	$\sigma, \text{м}^2/\text{г}$			Выход полимера, г/г катализатора	$\sigma, \text{м}^2/\text{г}$		
	ПЭ	ПП *	расчет ***		ПЭ	ПП *	расчет ***
1,0	—	16	4,2	100	3,5 **	0,8	0,76
1,5	—	10	3,6	1000	1,7 *	0,35	0,35
3,0	11 *	—	2,6	1700	2,5 **	—	0,30
10	—	1,8	1,7	2000	—	0,22	0,28
20	4,0 **	—	1,3	7500	0,9 **	—	0,18
30	—	1,2	1,1				

* Полимеризацию проводили на микросферическом треххлористом титане (типа Сольвей) с сокатализатором AlEt_3 , в случае этилена и AlEt_2Cl в случае пропилена.

** Полимеризация этилена на высокоактивных титанмагниевых катализаторах с сокатализатором $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$.

*** В расчетах поверхность бидисперсной макрочастицы определяли как сумму поверхностей составляющих ее субчастиц, что соответствует случаю, когда все поры в субчастицах заполнены полимером. Начальная удельная поверхность катализатора, рассчитанная как сумма поверхностей его микрочастиц, составила в этом случае 120 м²/г катализатора.

Таким образом, приведенные выше данные показывают, что бидисперсная модель макрочастицы полимера более корректно отражает структуру растущей макрочастицы полимера. Этой модели соответствует бидисперсная модель макрочастицы катализатора (рис. 3), которая состоит из частиц двух уровней: первый – непористая микрочастица, на поверхности которой происходит реакция полимеризации; второй – сферические частицы промежуточного размера (субчастицы), состоящие из плотно упакованных микрочастиц. Модель субчастицы аналогична модели рассматриваемой прежде монодисперсной макрочастицы.

В таблице приведены экспериментальные и рассчитанные для рассматриваемой модели значения удельной поверхности полимера при различных выходах продукта. Измерения удельной поверхности частиц полимера (методом БЭТ) в процессе их роста показывают, что в начальный период она достаточно высока и составляет $10\text{--}16 \text{ м}^2/\text{г}$, но с увеличением выхода полимера быстро уменьшается. После достижения выхода полимера $\sim 10 \text{ г/г}$ катализатора уменьшение удельной поверхности полимера происходит в меньшей степени. При этом экспериментальные значения поверхности для частиц ПП, начиная с выхода 10 г/г , близки к расчетным, полученным для макрочастиц, состоящих из непористых сферических субчастиц.

На основании этих данных можно предположить, что на начальной стадии процесса полимер заполняет поры, которые имеются главным образом в субчастицах, и в дальнейшем поверхность полимерной макрочастицы определяется только поверхностью составляющих ее субчастиц, которые являются практически непористыми. Этот факт подтверждается также в работе [6], где показано, что при увеличении выхода полимера удельный объем пор уменьшается.

Следствием заполнения пор полимером может являться уменьшение коэффициента диффузии в субчастицах до значения коэффициента диффузии мономера через полимер, т. е. до $\sim 10^{-8}\text{--}10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ [7]. Следует отметить, что экспериментальные значения s для частиц ПЭ в 5–10 раз больше, чем для ПП и для расчетных непористых частиц (таблица). Это может указывать на наличие остаточных пор в субчастицах полимера и, следовательно, приводить к более высоким, чем для сплошного полимера, значениям коэффициента диффузии в субчастицах ПЭ.

Математическое описание. Математическое описание рассматриваемой бидисперсной частицы отличается от описания монодисперсной добавлением еще одного уравнения, которое описывает распределение концентрации мономера в макрочастице. Таким образом, имеем следующую систему уравнений:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) \right) \quad (1)$$

$$\frac{\partial c_m}{\partial t} = \frac{D_m}{r_m^2} \left(\frac{\partial}{\partial r_m} \left(r_m^2 \frac{\partial c_m}{\partial r_m} \right) \right) - v_m \quad (2)$$

$$\frac{\partial c_l}{\partial t} = \frac{D_l}{r_l^2} \left(\frac{\partial}{\partial r_l} \left(r_l^2 \frac{\partial c_l}{\partial r_l} \right) \right) - v_l \quad (3)$$

Границные и начальные условия:

$$r = R_k; A_s D_s \frac{\partial c}{\partial r} = v_k, \quad r = R_{ps}; c = c_m$$

$$r_m = 0; \frac{\partial c_m}{\partial r_m} = 0; \quad r_m = R_{pm}; c_m = c_l$$

$$r_l = 0; \frac{\partial c_l}{\partial r_l} = 0, \quad r_l = R_{pl}; c_l = c_0$$

$$t = 0; \quad c = c_m = c_l = c_0$$

Здесь c , c_m , c_l – концентрации мономера в макрочастице, субчастице и макрочастице соответственно, моль/см³; c_0 – концентрация мономера в

объеме, моль/см³; R_k – радиус микрочастицы катализатора, см; R_{ps} , R_{pm} , R_{pl} – полные радиусы микрочастицы, субчастицы и макрочастицы полимера соответственно, см; r , r_m , r_l – текущие радиусы этих же частиц; D_s , D_m , D_l – эффективные коэффициенты диффузии в этих частицах, см²/с; $v_k = K_p c_s c_k$ – скорость полимеризации на одной микрочастице катализатора, моль/с; k_p – константа скорости роста, см³/моль·с; c_s – концентрация мономера на поверхности катализатора, моль/см³; c_k – количество активных центров на одной микрочастице катализатора, моль; A_s – площадь поверхности микрочастицы катализатора, см²; v_m , v_l – скорости расходования мономера в единице объема субчастицы и макрочастицы, соответственно, моль/см³·с.

Рост частицы полимера в процессе полимеризации определяется уравнением

$$\rho_p \frac{dV_s}{dt} = \mu v_k (r_m, r_l), \quad (4)$$

где ρ_p – плотность полимера, г/см³; μ – ММ мономера; V_s – объем полимерной микрочастицы, см³.

Из уравнения (4) определяются размеры микрочастиц полимера R_{ps} . Эти размеры зависят как от расположения микрочастицы в субчастице, так и от расположения данной субчастицы в макрочастице. В процессе решения системы уравнений (1)–(4) вычисляются размеры субчастиц и состоящей из них макрочастицы в каждый момент времени.

Для упрощения решения было принято, что уравнения (1) и (2) стационарные. Допустимость этого упрощения следует из того, что в рассматриваемых нами условиях постоянная времени диффузионного процесса, оцениваемая как $\tau = R^2/D$, для субчастиц не превышает нескольких секунд, в то время как длительность процесса роста составляет десятки минут. Иными словами, увеличение размера субчастиц происходит настолько медленно, что распределение концентрации мономера по их радиусу незначительно отличается от стационарного для любого момента времени. Это тем более справедливо для микрочастиц.

Диффузионное торможение. Ниже рассмотрены процессы массо-переноса при полимеризации этилена на высокоактивных напесенных катализаторах с использованием бидисперской модели. Во всех примерах, если это специально не оговорено, приняты следующие параметры: $D_s = 5 \cdot 10^{-8}$ см²/с; $\rho_p = 0,9$ г/см³; $\rho_k = 2,7$ г/см³; $K_p = 10^7$ см³/моль·с; концентрация активных центров $c_a = 6 \cdot 10^{-2}$ моль/моль Ti; $c_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³; содержание титана в катализаторе 1,5 вес. %. При этих параметрах кинетическая скорость процесса составляет 9,25 кг ПЭ/г катализатора·ч.

Рассмотрим решение уравнений (1)–(4) для частиц катализатора следующих размеров: $R_k = 0,01$ мкм; радиус субчастиц $R_m = 1$ мкм; радиус макрочастицы $R_l = 10$ мкм. Эти размеры выбраны исходя из экспериментальных данных по измерению поверхности, гранулометрии и электронномикроскопическому изучению катализаторов и полимеров, на которых проводили исследования. Эффективные коэффициенты диффузии, необходимые для решения уравнений (1)–(4), можно оценить исходя из известного выражения $D_{\text{эфф}} = D\varepsilon/\xi$, где D – коэффициент диффузии вещества в окружающей среде; ε – пористость, имеющая величину для достаточно плотных пористых зерен, равную 0,45 и менее; ξ – извилистость, принимающая значения от 2 до 8 [8]. Таким образом, принимая $D = 8 \cdot 10^{-5}$ см²/с [4], имеем для пористого зерна $D_{\text{эфф}} = 5 \cdot 10^{-8}$ см²/с. Согласно принятой нами схеме, поры в субчастицах быстро заполняются полимером, вследствие чего эффективный коэффициент диффузии в субчастицах будет уменьшаться, стремясь к величине, близкой к коэффициенту диффузии через сплошной полимер ($D_m = 10^{-8} - 10^{-7}$ см²/с).

Как было сказано выше, экспериментально найдено, что заполнение пор полимером завершается к моменту, когда выход полимера составляет ~ 10 г/г катализатора, после чего частица становится либо сплошным полимером (в случае ПП), либо ее пористость начинает изменяться значи-

тельно медленнее. Интересно оценить, насколько существенно скорость заполнения пор в субчастицах влияет на скорость процесса полимеризации в целом.

На рис. 4 представлены расчетные данные об изменении концентрации мономера в центре субчастицы полимера во времени на начальной стадии процесса полимеризации. Расчеты проведены для различных скоростей заполнения пор. В модели это соответствует (согласно выводам, сделанным выше при обсуждении пористой структуры) различной скорости изменения коэффициента диффузии, который линейно уменьшали от $5 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ при увеличении выхода до заданного значения и далее оставляли постоянным. Коэффициент диффузии D_t при этом принят равным $5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$.

Из рис. 4 видно, что существенное различие в концентрациях мономера (а следовательно, и в скорости полимеризации) имеется лишь для самого начала процесса. В последующие моменты времени, как показало решение (на рисунке не показано), эти различия сглаживаются. В частности, через 60 мин после начала процесса получены следующие значения: 1) $c_m = -2,54 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/\text{см}^3$, выход полимера 5,0 кг/г (рис. 4, кривая 1); 2) $c_m = -2,66 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/\text{см}^3$, выход полимера 5,7 кг/г (кривая 2); 3) $c_m = -2,74 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/\text{см}^3$, выход полимера 6,2 кг/г (кривая 3). Следовательно, хотя эффект изменения коэффициента диффузии при заполнении пор в субчастицах достаточно заметен, для практических оценок можно считать D_m постоянным и равным его минимальному значению.

Для оценки влияния размеров частиц катализатора и коэффициента диффузии на скорость процесса удобно воспользоваться понятием степени использования η объема глобулы полимера (катализатора) как отношения усредненной по объему концентрации мономера к его концентрации на поверхности растущей глобулы. Как следует из решения уравнения диффузии, в сферическом зерне для реакции первого порядка (например, уравнение (2), где $v_m = F c_m$, а $\partial c_m / \partial t = 0$),

$$\eta = \frac{3}{\varphi} \left(\operatorname{ctg} \varphi - \frac{1}{\varphi} \right), \quad (5)$$

где φ — модуль Тиле, равный $R_{pm}/F/D$; F — константа скорости относительно объема глобулы, с^{-1} . Так как в процессе полимеризации F изменяется обратно пропорционально объему частицы полимера, то для монодисперсной частицы можно записать: $\varphi_m^2 = R_m^2 F_0 \delta_m / D \Phi$, где F_0 — константа скорости в нулевой момент времени (т. е. для частицы, еще не содержащей полимера); R_m — радиус этой частицы; Φ — фактор роста, равный R_{pm}/R_m [4]. В случае бидисперской структуры для макрочастицы имеем: $\varphi_i^2 = -R_{pi}^2 F_i / D$, где $F_i = \eta_m F_0 \delta_i R_m^3 / R_{pm}^3$. Здесь δ — доля плотного вещества в объеме частицы, равная 1—е. Общая степень использования в суб- и макрочастицах $\eta_0 = \eta_m \eta_i$ [9]. Следует заметить, что уравнение (5) получено при допущении, что F постоянна по радиусу частицы и процесс в ней установившийся. В действительности же величина F в случае сильного диффузионного торможения может увеличиваться от периферии к центру частицы в 2—3 раза.

Вид зависимости η от φ^2 приведен на рис. 5. По этому графику можно, зная основные параметры катализатора и процесса, оценить величину диффузионного торможения. Однако данная оценка будет иметь статический характер, поскольку в функцию $\eta(\varphi^2)$ зависимость от времени входит через фактор роста лишь неявно.

Для определения скорости роста частицы, т. е. изменения Φ , а следовательно, и $\eta(\varphi^2)$ во времени, необходимо решить полную систему уравнений для частицы. Только имея динамические кривые $\eta(t)$, можно сказать, какова будет средняя степень использования катализатора на заданном интервале времени. Такие кривые показаны на рис. 6. Их характерной особенностью является быстрое возрастание степени использования во времени в случае, если начальное значение η_0 превышает некоторую критическую область, и, наоборот, ее медленный рост при меньших значениях

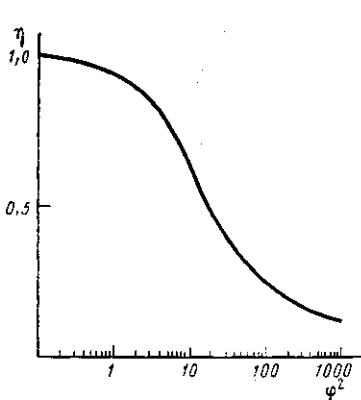


Рис. 5

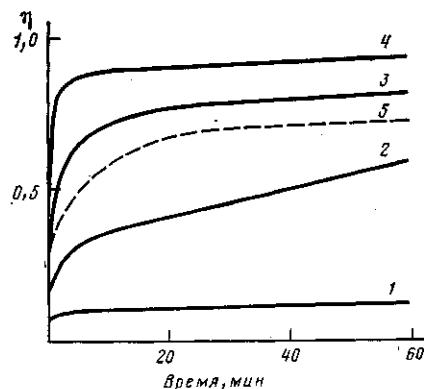


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость степени использования катализатора η от модуля Тиле с учетом фактора роста Φ

Рис. 6. Изменение степени использования η в зависимости от времени при значениях $\eta_0=0,08$ (1); 0,2 (2); 0,3 (3, 5); 0,47 (4) и $c_0=5 \cdot 10^{-4}$ (1-4) и $1,25 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ (5)

η_0 . Такой резкий переход, как можно определить из рис. 6, находится в области значений $\eta_0=0,2-0,3$ (ϕ^2 на рис. 5 соответственно равно 200–80). В этой области уменьшение радиуса частиц катализатора в ~1,5 раза приведет к увеличению степени использования от 0,47 до 0,75 (как средних значений за время от 10 до 60 мин.). В то же время если η_0 находится в области значений от ~0,3 до 0,5 (ϕ^2 изменяется от 80 до 20), то уменьшение радиуса частиц даже в 2 раза приведет к небольшому увеличению средней степени использования от 0,75 до 0,87.

Таким образом, существует область значений η_0 (ϕ^2 в этом случае находится в интервале 80–200), где при прочих равных условиях скорость процесса полимеризации очень чувствительна к размерам частиц катализатора. Находясь в этой области, следует особенно тщательно контролировать гранулометрический состав катализатора. Все сказанное относительно радиуса частиц катализатора в равной мере относится и к остальным параметрам, входящим в ϕ^2 . Их отличие только в том, что они в меньшей степени подвержены отклонению от среднего значения в пределах одной партии катализатора.

Вид кривых $\eta(t)$ зависит также от концентрации мономера в объеме (рис. 6, кривая 5), в частности, чем меньше концентрация, тем медленнее возрастает степень использования. Следовательно, скорость процесса полимеризации может уменьшаться при уменьшении концентрации мономера дополнительно в связи с увеличением диффузационного торможения. Указанный эффект может сказываться при лабораторных исследованиях, если процесс исследуется при более низких, чем в промышленности, давлениях.

Приведем пример оценки степени диффузационного торможения с помощью кривых на рис. 5 и 6. Зададимся параметрами, такими же, как в рассмотренном ранее случае (рис. 4). Тогда $F_0=480$ с⁻¹. Примем $\delta_m=\delta_i=0,5$; $D_m=5 \cdot 10^{-8}$; $D_i=5 \cdot 10^{-6}$ см²/с. Подставив все данные в выражение для ϕ^2 , получим $\phi_m^2=48$ (при факторе роста $\Phi=1$, т. е. в начальный момент времени) для субчастицы и $\phi_i^2=12$ для макрочастицы. Соответственно из рис. 5 найдем: $\eta_m=0,35$ и $\eta_i=0,6$. Общая степень использования при $t=0$ будет равна $\eta_{0,a}=0,21$. В этом случае, согласно рис. 6 (кривая 2), средняя степень использования составит величину 0,45–0,5 и выход полимера, следовательно, будет равен ~4,5 кг/г катализатора за 1 ч. Полученная оценка совпадает с результатом, полученным выше при решении уравнений (1)–(4) (5,0 кг/г катализатора·ч). В качестве вывода из этого примера можно заключить, в частности, что определяющим в данных условиях является размер субчастиц. Поскольку эксперимент, проведенный для данных условий, показывает возможность более высокого выхода

(~ 10 кг/г катализатора·ч), то, видимо, D_m в нашем примере занижен. К такому же выводу приводят и результаты измерения поверхности частиц ПЭ (таблица). Для достижения в этом случае экспериментального выхода полимера необходимо увеличить D_m до $5 \cdot 10^{-7}$ см²/с. Тогда $\varphi^2=5$, $\eta_m=0,75$, $\eta_{0,n}=0,45$ и средняя степень использования станет равной $\sim 0,9$ (рис. 6, кривая 4). Это обеспечивает выход, близкий к экспериментальным данным.

Вывод о возможности влияния размеров субчастиц на процесс диффузии важен также при рассмотрении процессов полимеризации в газовой фазе. Авторы работы [4], где рассматривается монодисперсная модель, пришли к выводу, что диффузионное торможение при газофазной полимеризации этилена на высокоактивных катализаторах начинает проявляться лишь для частиц диаметром > 60 мкм, так как эффективный коэффициент диффузии принимался равным $10^{-4} - 10^{-3}$ см²/с. Однако для частиц полимера с бидисперсной структурой заполнение пор в субчастицах протекает одинаково, как при суспензионной, так и при газофазной полимеризации. Примерно одинаков и коэффициент диффузии в субчастицах, так как он определяется в этом случае в основном диффузией мономера через полимер. Поэтому диффузионное торможение, при наличии крупных субчастиц, при газофазной полимеризации может иметь столь же заметное влияние, как и при суспензионной. Например, при газофазной полимеризации этилена на катализаторе с $R_m=1$ и $R_i=30$ мкм при $D_m=10^{-7}$ см²/с $D_i=10^{-3}$ см²/с. По данным рис. 5 имеем $\eta_{0,n}=0,45 \cdot 0,95=0,42$, и в среднем степень использования катализатора составляет величину $\sim 0,92$ (рис. 6, кривая 4). Если же радиус субчастиц R_m увеличивается до 3 мкм, то при прочих равных условиях $\eta_{0,n}=0,2 \cdot 0,95=0,19$ и $h_{cp} \approx 0,4$ (рис. 6, кривая 2); в этом случае заметно проявляется эффект диффузионного торможения, и выход полимера уменьшается более чем в 2 раза.

Авторы благодарят В. С. Гончарова и С. И. Махтарулина за приготовление образцов полимера и Г. И. Гольденберга за электронно-микроскопические снимки полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Floyd S., Mann G. E., Ray W. H. // Intern. Symp. on Future Aspects of Olefin Polymerization. Tokyo, 1985.
2. Скоморхов В. Б., Кириллов В. А., Захаров В. А., Букатов Г. Д. // IX Всесоюз. конф. «Химреактор-9». Ч. II. Гродно, 1986. С. 107.
3. Скоморхов В. Б., Захаров В. А., Букатов Г. Д., Кириллов В. А., Крюкова Г. Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 882.
4. Floyd S., Choi K. Y., Taylor T. W., Ray W. H. // J. Appl. Polymer Sci. 1986. V. 32. P. 2231.
5. Вермель Е. Е., Захаров В. А., Фенелонов В. Б., Зайковский В. И., Заграфская Р. В., Мороз Э. М., Букатов Г. Д. // Кинетика и катализа. 1981. Т. 22. № 2. С. 480.
6. Букатов Г. Д., Зайковский В. И., Захаров В. А., Крюкова Г. Н., Фенелонов В. Б., Заграфская Р. В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 542.
7. Michaels A. S., Bixler H. I. // J. Polymer Sci. 1961. V. 50. № 154. P. 329.
8. Боресков Г. К. Гетерогенный катализ. М., 1986. С. 238.
9. Монтариел Р. // IV Междунар. конгресс по катализу. Симпозиум III. Новосибирск. 1968.

Институт катализа
СО АН СССР

Поступила в редакцию
23.XII.1987

STUDY OF THE MASS TRANSFER PROCESS IN THE COURSE OF POLYMERIZATION OF OLEFINES ON SOLID CATALYSTS FOR THE BIDISPERSIVE MODEL Skomorokhov V. B., Zakharov V. A., Kirillov V. A., Bukatov G. D.

Summary

Incorrectness of usage of the monodispersive model of the catalyst particle for analysis of mass transfer phenomena in polymerization of olefines on high-active solid catalysts is shown. The validity of the bidispersive model is argued. For such model the mass transfer process in polymerization of ethylene on the high-active supported catalyst has been calculated. In the framework of this model the diffusional retardation depends on the size of macroparticles and catalyst subparticles and on values of coefficients of diffusion. The generalized dependence of the degree of usage of a catalyst on the modified Tilé modulus has been calculated permitting to evaluate the effect of the size of macroparticles and catalyst subparticles and coefficients of diffusion on the value of diffusional retardation for catalysts having various textures and activities.

УДК 541(64+49)

КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНСЕМИКАРБАЗИДА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

Бабченко Н. Ф., Толмачев В. Н., Ломако Л. А.

Методом потенциометрического титрования изучены кислотные свойства двух модификаций полиуретансемикарбазида и модельных соединений в ДМФА. Для полимеров рассчитаны характеристические константы диссоциации $pK_{\text{общ}}$. Исследована зависимость $pK_{\text{общ}}$ от температуры в интервале 298–358 К. Определены термодинамические параметры реакций диссоциации полимеров и модельных соединений. Основной вклад в общее изменение свободной энталпии диссоциации изучаемых соединений вносит энтропийный фактор. Рассчитана электростатическая составляющая $\Delta G_{\text{эл}}$ свободной энталпии. Показано, что при диссоциации полимеров имеет место значительный электростатический эффект.

Полиуретансемикарбазид (ПУС) образует в ДМФА комплексы с ионами переходных металлов [1], однако его кислотно-основные свойства до сих пор не были изучены. Цель работы – исследование кислотности ПУС в ДМФА в интервале температур 298–353 К.

Исследовали ПУС двух модификаций на основе дигидразидов различных кислот: изофтальевой (ПУС-1) ($M_n=13 \cdot 10^3$) и адициновой (ПУС-2) ($M_n=10^4$). Синтез и идентификация полимеров, содержащих уретановые и семикарбазидные группы, описаны в работе [1]. Потенциометрическое титрование проводили при ионной силе 0,1 со стеклянным электродом, который калибровали по буферам для ДМФА [2]; титрант – раствор гид-

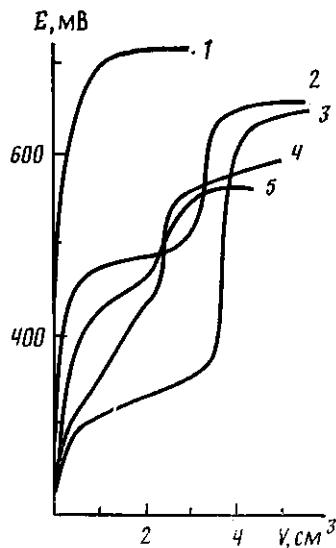


Рис. 1

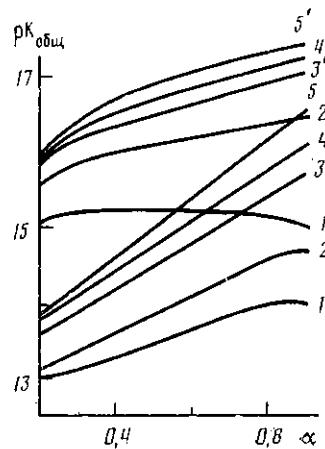


Рис. 2

Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования ДМФА (1), АФСК (2), БФСК (3), ПУС-1 (4) и ПУС-2 (5)

Рис. 2. Зависимость $pK_{\text{общ}}$ от степени диссоциации при 298 (1, 1'), 313 (2, 2'), 328 (3, 3'), 343 (4, 4') и 358 К (5, 5') для ПУС-1 (1–5) и ПУС-2 (1'–5')

Термодинамические характеристики диссоциации

Вещество	pK ₀ * при T, К					ΔG° (кДж/моль) при T, К				
	298	313	328	343	358	298	313	328	343	358
ПУС-1	12,6	12,6	12,9	13,0	13,1	72	76	81	86	90
ПУС-2	15,2	15,5	15,7	15,9	16,2	87	93	99	104	111
БФСК	13,8	13,9	14,2	14,4	14,6	78	83	89	94	100
АФСК	15,9	16,5	16,6	17,4	17,8	91	99	104	114	122

* Для модельных соединений приведены значения pK_a.

роксида тетраметиламмония в изопропаноле. Проведено также титрование модельных соединений: фенилуретилана (ФУР) – низкомолекулярного аналога уретановой группы обоих полимеров, 1-бензоил-4-фенилсемикарбазида (БФСК) и 1-ацетил-4-фенилсемикарбазида (АФСК). Модельные соединения БФСК и АФСК – аналоги семикарбазидной группы в ПУС-1 и ПУС-2 соответственно – синтезированы по методике [3].

Как видно из рис. 1, на кривых титрования ПУС-1 и ПУС-2 имеется перегиб, который по аналогии с АФСК и БФСК можно отнести к диссоциации семикарбазидных групп полимеров. ФУР не проявляет кислотных свойств в ДМФА, что позволяет говорить об отсутствии диссоциации уретановых групп ПУС-1 и ПУС-2. Из кривых титрования рассчитаны значения pK_a для АФСК и БФСК (таблица). Расчет общих констант диссоциации полимеров (pK_{общ}) проводили по уравнению Качальского [4]

$$pH = pK_0 + \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} + \Delta pK(\alpha),$$

откуда

$$pK_{\text{общ}} = pK_0 + \Delta pK(\alpha) = pH - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

где K₀ – характеристическая константа диссоциации; α – степень диссоциации; ΔpK(α) – член, учитывающий электростатические и другие взаимодействия заряженных групп цепи.

Эти взаимодействия приводят к зависимостям рассчитанных значений pK_{общ} от α. Характер полученных зависимостей для ПУС-1 и результаты вискозиметрического титрования, свидетельствующие об отсутствии конформационных переходов в полимере, позволяют предположить, что преобладающим является электростатический эффект. Диссоциация ПУС-2 сопровождается суммарным воздействием электростатического, конформационного, сольватационного и других эффектов [5].

Экстраполяцией прямолинейных участков зависимостей pK_{общ}=f(α) к α=0 были получены значения pK₀ для ПУС-1 и ПУС-2. Погрешность определения pK₀ составляет ±0,3. Зная pK₀ и pK_a, из известного соотношения можно рассчитать значения ΔG°. Из зависимости pK_{общ}=f(α) в соответствии с работами [6, 7] оценена электростатическая составляющая свободной энталпии диссоциации полимеров ΔG_{эл} (таблица). Сопоставление значений pK₀ для ПУС-1 и ПУС-2 с pK_a модельных соединений показывает, что семикарбазидная группа в полимерах обладает более кислыми свойствами. Из таблицы видно, что значения ΔG_{эл} сопоставимы или в ряде случаев превышают изменения свободной энталпии, обусловленные собственно диссоциацией ΔG°.

Температура мало влияет на кислотные свойства ПУС-1 и ПУС-2, наблюдается лишь небольшое увеличение pK₀. Приближенная оценка термодинамических характеристик диссоциации изучаемых веществ показала преобладающее влияние энтропийного фактора. Более четко выражена зависимость от температуры ΔG_{эл}. Судя по полученным данным, электростатическое взаимодействие заряженных участков цепи характеризуется су-

ПУС-1, ПУС-2 и модельных соединений

$-\Delta H^\circ$, кДж моль	$-\Delta S^\circ$, э. ед.	$\Delta G_{\text{эл}}$ (кДж/моль) при T , К					$-\Delta H_{\text{эл}}^*$, кДж моль	$-\Delta S_{\text{эл}}^*$, э. ед.
		298	313	328	343	358		
23	320	42	70	92	105	117	345	1200
38	420	—	23	37	61	23	410	1370
31	370	—	—	—	—	—	—	—
62	510	—	—	—	—	—	—	—

щественными отрицательными изменениями энтропии и энталпии, причем их вклад в общее изменение $\Delta G_{\text{эл}}$ сопоставим.

Таким образом, кислотные свойства ПУС определяются характером функциональных групп и эффектами, обусловленными поведением полимерной цепи в растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабченко Н. Ф., Ломако Л. А., Толмачев В. Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1984. Т. 27. № 10. С. 1218.
2. Кравчина А. В., Сливак Л. Л. // Вестн. Харьков. ун-та. 1974. С. 17.
3. Curtius Th. // Prakt. Chem. 1894. B. 50. S. 275.
4. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М., 1967. 398 с.
5. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М., 1977. 255 с.
6. Некрасова Г. Н., Птицын О. Б., Ануфриева А. В. // Высокомолек. соед. А. 1965. Т. 7. № 5. С. 913.
7. Мирошник Л. В., Александров А. В., Толмачев В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 107.

Харьковский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
25.XII.1987

ACIDIC PROPERTIES OF POLYURETHANE SEMICARBAZIDE IN DIMETHYL FORMAMIDE

Babchenko N. F., Tolmachev V. N., Lomako L. A.

Summary

Acidic properties of two modifications of polyurethane semicarbazide and model compounds in DMFA have been studied by potentiometric titration method. For polymers the characteristic dissociation constants pK_0 were calculated. The dependence of pK_0 on temperature was studied in the 298–358 K range. Thermodynamic parameters of dissociation of polymers and model compounds were determined. The main contribution of the entropy factor into the change of free enthalpy of dissociation was shown. The electrostatic component ΔG_{el} of free enthalpy was calculated. The essential electrostatic effect in dissociation of polymers was shown to take place.